



## Preparasi Film ZnO-Silika Nanokomposit Dengan Metode Sol-Gel

Sugeng Winardi<sup>1</sup>, Kusdianto<sup>1</sup>, Widiyastuti<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri,

Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Kampus ITS Sukolilo Surabaya 60111

### Abstract

*Preparation of ZnO-Silica has been investigated in this research study using sol-gel method. The experimental set up mainly consisted of distillation for producing ZnO Colloids, a simple dip-coating for thin film preparation and cation-anion resin column for producing silica sol from water glass.  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  were used as precursor solution. ZnO Colloid was made by distillation ethanolic zinc acetate at 78-80°C. In order to produce colloids, react it with LiOH which had been dissolved into ethanol at 0°C. The resultant of colloid was then mixed with silica precursor from water glass source to trap ZnO in order to prevent the particles growth. Accordingly, attract the substrate dipped in colloidal ZnO with a very slow speed to obtain thin film ZnO-silica nanocomposite. Morphology, crystallinity and optical properties of nanocomposite were analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and UV-Vis spectrometer. ZnO-Silika nanocomposite was affected by zinc acetate and LiOH concentrations. Zinc acetate concentration at 0.2 M and LiOH 0.23 M gave the best result for producing ZnO-Silica nanocomposite.*

**Key word:** thin film, crystallinity, dip-coating, colloid

### Pendahuluan

Ketersediaan sumber energi merupakan masalah yang harus segera diselesaikan oleh masing-masing negara termasuk Indonesia. Untuk itu perlu dikembangkan suatu teknologi tepat guna untuk mengurangi jumlah kebutuhan energi yang ada. Salah satunya adalah dengan cara pembuatan lampu hemat energi dan juga pengembangan sel surya. *Solid state light emitting diodes* (LEDs) biasanya digunakan sebagai sumber hemat energi khususnya phosphor yang dikonversikan menjadi LEDs karena mempunyai efisiensi luminisens yang tinggi. Zinc oxide (ZnO) nanopartikel merupakan material semikonduktor yang menghasilkan luminisens biru sampai hijau-kuning yang cukup efisien. Ini menjadikan pertimbangan ZnO sebagai sumber pengganti untuk menggantikan LEDs yang harganya cukup mahal (Thiyagarajan dkk., 2008). Selain itu, ZnO nanopartikel menunjukkan perbedaan properti dari sifat optiknya ketika digabungkan kedalam silika amorphous nanopartikel dengan ukuran partikel dan komposisi yang bervariasi (Abdullah dkk. 2004).

Penggunaan koloid silika secara komersial di Indonesia sangat sulit didapatkan. Untuk menghasilkan koloid silika ini biasanya menggunakan material prekursor yang harganya mahal, yaitu tetraethyl orthosilicate (TEOS). Karena Indonesia merupakan penghasil silika yang sangat besar sehingga perlu dikembangkan produksi nanopartikel silika dengan ukuran yang homogen serta stabil dalam waktu yang lama tanpa adanya agglomerasi.

Dengan memperhatikan kondisi tersebut diatas, maka penelitian ini bertujuan untuk preparasi film

ZnO-Silika nanokomposit dengan metode sol-gel dan *trapping* dalam *waterglass* yakni berupa sol silika dan mengambil lapisan film tipisnya dengan teknik *dip coating* sederhana. Penelitian ini diharapkan dapat mengetahui kondisi terbaik dalam mendapatkan lapisan film ZnO-Silika nanokomposit sehingga bisa menekan biaya pembuatan film anti-reflektif sel surya yang mahal dengan memanfaatkan koloid nanopartikel ZnO sebagai pengganti silicon dan titanium oksida serta pembuatan lampu hemat energi.

### Landasan Teori

Phosphors atau luminisens dari  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  dan  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  sering digunakan dalam lampu dan display seperti yang telah diinvestigasi oleh peneliti sebelumnya (Wang dkk., 2007a; Wang dkk., 2007b; Widiyastuti dkk., 2009) dengan menggunakan aerosol. Bahan lain yang dapat digunakan sebagai LEDs adalah partikel ZnO karena mempunyai emisi luminisens yang luas antara range hijau-kuning dan juga mempunyai sifat sebagai semikonduktor. Aplikasi lain dari ZnO adalah sebagai sel surya, *total conducting oxide* (TCO), sensor gas dan *bio-detection* (Pearton dkk., 2003).

Sintesa nanopartikel ZnO dapat dilakukan dengan menggunakan metode aerosol maupun *wet-chemical process*. Metode *wet-chemical process* ini biasanya digunakan pada kondisi temperatur dan tekanan sedang. Ukuran partikel dikontrol dengan laju nukleasi dan koagulasi yang sangat dipengaruhi oleh kondisi operasi seperti temperature, konsentrasi prekursor, dan jenis pelarut. Sintesis koloid nanopartikel ZnO telah diinvestigasi oleh Spanhel dan Anderson (1991) dengan menggunakan metode sol-gel. Akan tetapi

Alamat korespondensi: [swinardi@chem-eng.its.ac.id](mailto:swinardi@chem-eng.its.ac.id)

Telp: +62315924448, Fax: 0315999282

ukuran partikel meningkat seiring dengan waktu dan menghasilkan perubahan warna yang signifikan dalam spektra photoluminisens (Monticone dkk. 1998).

Preparasi nanopartikel ZnO menggunakan metode Spanel dan Anderson dilakukan dengan cara melarutkan zinc acetate (ZnAc) didalam etanol hingga konsentrasinya 0,1 M dalam 500 mL larutan. Larutan kemudian didistilasi selama 3 jam pada suhu 80°C dengan disertai pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* sampai didapatkan volume larutan yang tersisa sebanyak 200 mL. Kemudian hasil distilasi ini diencerkan dengan etanol untuk menghasilkan larutan Zn<sup>2+</sup> dengan konsentrasi 0,1M. Selanjutnya 0,14 M LiOH.H<sub>2</sub>O ditambahkan kedalam larutan dan menempatkan suspensi ini didalam *ultrasonic bath* selama 10 menit pada suhu 0°C. Prosedur ini dilakukan untuk mempercepat pengeluaran ion-ion OH dalam reaksi dengan tujuan membentuk larutan ZnO yang stabil. Proses ini diikuti reaksi hidrolisis dari ZnAc dengan lithium hydroxide didalam larutan etanol.

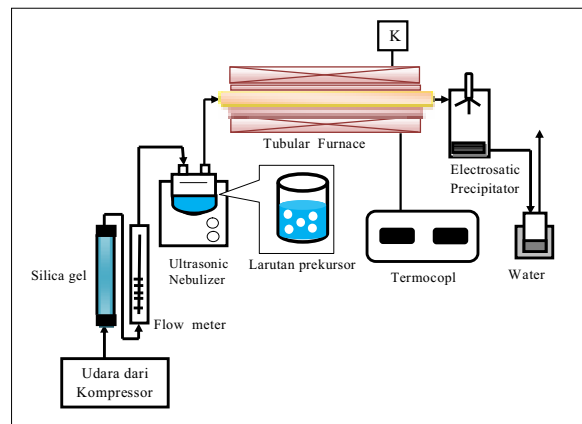
Pertumbuhan nanopartikel ZnO didalam proses sol-gel dapat dijaga dengan *trapping* partikel pada matrik padat tanpa mengubah properti dari partikel tersebut. Nanopartikel silika merupakan matrik yang sesuai karena tidak menimbulkan pengaruh pada pembentukan nanopartikel. Mikrajuddin dkk (2001) telah menginvestigasi sintesa nanopartikel ZnO dengan matrik nanopartikel silika dengan menggunakan metode sol-gel dan *spray drying*. Metode sol-gel dari koloid ZnO yang dicampur dengan koloid silika juga telah dilakukan oleh Spanhel dan Anderson (1991) kemudian di *spray drying* untuk menghasilkan partikel komposit ZnO-SiO<sub>2</sub> dengan ukuran mikrometer. Komposit partikel ZnO-SiO<sub>2</sub> ini menghasilkan *green photoluminescence* dengan bentuk, posisi dan intensitas yang stabil walaupun setelah lebih dari satu bulan.

Pembuatan koloid nanopartikel silika dari waterglass baik pada kondisi asam maupun basa telah dilakukan oleh Liu dkk (1993) dengan cara melewati melalui resin penukar kation dan anion dengan tujuan untuk menghilangkan anion impurities seperti ion Cl<sup>-</sup>. Pada kondisi yang memadai, polimerisasi dari koloid nanopartikel silika akan terdispersi dalam pelarut dimana faktor-faktor yang mempengaruhi pertumbuhan ukuran partikel, pH, temperature harus dipelajari terlebih dahulu untuk menghindari pembentukan gel.

### Metodologi

Sistem peralatan percobaan terdiri atas alat penghasil droplet atau *nebulizer*, *tubular electric furnace*, alat pengkoleksi partikel, dan flowmeter sebagai pengukur laju alir udara, dan thermocouple seperti yang ditunjukkan pada gambar 1. Nebulizer yang digunakan adalah nebulizer ultrasonik (NE-U17, omron healthcare Co, Ltd) yang beroperasi pada frekuensi 1.7 MHz yang berfungsi sebagai penghasil

droplet dengan ukuran sekitar 4 µm dari larutan starting material yang telah disiapkan. Selain itu juga digunakan alat distilasi sederhana, peralatan *dip coating* dan *magnetic stirrer*.



Gambar 1. Susunan peralatan eksperimen

Percobaan ini terbagi menjadi tiga tahap, yaitu persiapan larutan precursor dengan metode sol-gel, pembuatan sol silika dari waterglass dan mengambil lapisan film tipisnya dengan teknik *dip coating*. Persiapan larutan prekursor dilakukan dengan cara melarutkan Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Zinc acetate dihidrat) kedalam etanol hingga konsentrasinya 0,1 M. Kemudian larutan tersebut didistilasi pada suhu 80°C disertai dengan pengadukan dengan kecepatan 600 rpm sampai didapatkan larutan yang tersisa dalam flask sekitar 40% volume mula-mula. LiOH.H<sub>2</sub>O dimasukkan kedalam larutan etanol hingga mencapai konsentrasi 0,23 M diikuti dengan pengadukan dengan kecepatan 600 rpm. Kedua larutan tersebut kemudian dicampur dan dilakukan pengadukan pada suhu sekitar 5°C, kemudian didiamkan untuk waktu tertentu sebelum dicampur dengan sol silika untuk men-*trap* partikelnya pada matrik silika.

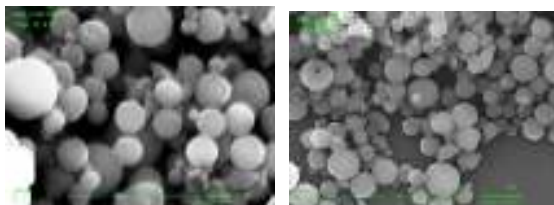
Pembuatan sol silika dilakukan dengan cara melarutkan *waterglass* dalam aquadest yang mempunyai suhu 60°C disertai pengadukan sampai suhunya turun menjadi 30°C. Melewatkan larutan *waterglass* kedalam resin kation dan anion hingga dihasilkan sol silika. Pengambilan lapisan film tipis ZnO ini menggunakan teknik *dip coating* sederhana dengan cara memanfaatkan jarum pendek jam dinding sehingga kecepatan penarikan substrate sekitar 1cm/jam. Untuk analisa morfologi kristal dengan menggunakan SEM (S-5000, Hitachi Corp.) pada 20 kV, sedangkan derajat kristalnya dianalisa dengan menggunakan XRD (RINT 2200V, Philips, Co.) dengan menggunakan filter nikel CuK<sub>α</sub> radiation (q=1.54 Å) pada 40 KV dan 30 mA. Sifat transmitan dan absorbansi diukur dengan spectrometer Geneys 10uv scanning, sedangkan warna luminesens koloid ZnO diketahui dengan lampu UV money detector EVACO DL-103. Analisa gugus fungsi partikel dengan

menggunakan FTIR (Fourier Transform Infrared) Shimadzu Resolution 8.

### Hasil dan Pembahasan

#### Konsentrasi Silika Dalam Waterglass

Perhitungan konsentrasi silika dilakukan dengan menentukan ukuran partikel yang dihasilkan dengan menggunakan metode spray pyrolysis pada suhu 500°C dan 1 atm. Ukuran partikel rata-rata ditentukan dari sampling secara random sekitar 400 partikel dari foto SEM seperti yang ditunjukkan pada gambar 2 dan 3.



**Gambar 2.** Imej SEM Silika partikel yang dihasilkan setelah mengalami pengenceran 5X



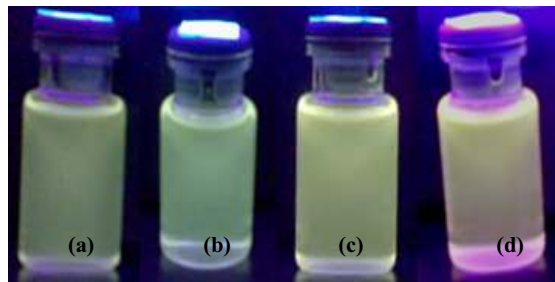
**Gambar 3.** Imej SEM Silika partikel yang dihasilkan tanpa pengenceran

Jika diasumsikan bahwa semua partikel yang dihasilkan berbentuk sferikal ideal, maka diameter partikel geometrik dapat ditransformasikan menjadi diameter rata-rata volume ( $D_v$ ) dengan menggunakan persamaan distribusi frekuensi,  $D_v = [\sum(\Delta N D_p^3)/N]^{1/3}$ . Konsentrasi silika yang terkandung dalam sample tanpa pengenceran sebesar 1,0396 M, sedangkan dengan pengenceran 5x sebesar 0,1747 M. Konsentrasi silika ini ditentukan menggunakan persamaan (Wang dkk., 2007a):

$$D_{v,p} = D_{v,d} \left( \frac{CM}{\rho} \right)^{1/3}$$

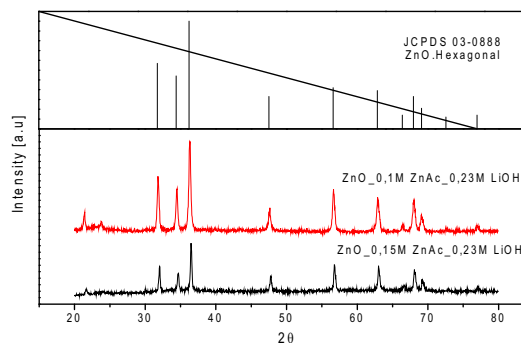
#### Pengaruh Konsentrasi Zinc asetat dihidrat

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi zinc asetat dihidrat terhadap pembentukan nanokomposit ZnO-milika, maka digunakan beberapa variabel konsentrasi  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  dalam etanol yaitu 0,05 M; 0,1 M; 0,15 M; dan 0,2 M sedangkan konsentrasi LiOH dijaga pada kondisi tetap sebesar 0,23 M. Gambar 4 menunjukkan bahwa tidak ada perubahan warna yang signifikan pada koloid ZnO ketika sample disinari dengan lampu UV, hal ini mengindikasikan bahwa warna luminesens dari sample relatif stabil.



**Gambar 4.** Foto koloid ZnO ketika disinari UV dengan konsentrasi  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  sebesar (a) 0,05M; (b) 0,1M; (c) 0,15M dan (d) 0,2M.

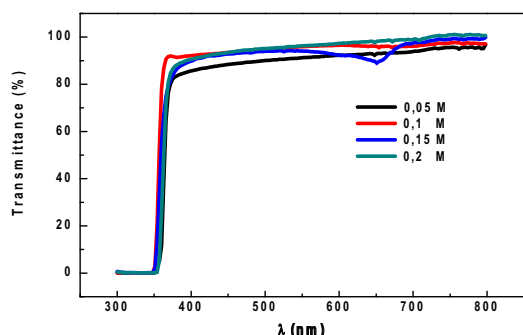
XRD digunakan untuk mengetahui kristalinitas nanokomposit ZnO yang dihasilkan dengan menggunakan metode sol-gel, dimana derajat kristalinitasnya cukup tinggi seperti yang ditunjukkan pada gambar 5. Gambar tersebut memiliki intensitas yang cukup tinggi dengan bentuk puncak yang tajam. Jika dibandingkan dengan data JCPDS, maka dapat disimpulkan bahwa partikel yang terbentuk adalah kristal ZnO dengan morfologi heksagonal. Konsentrasi  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  0,15 M menghasilkan peak yang lebih pendek dibandingkan dengan konsentrasi 0,1 M. Ini menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , semakin optimum kristalinitas dari ZnO yang dihasilkan serta semakin kecil pula ukuran partikelnya.



**Gambar 5.** Pola XRD partikel yang dihasilkan dengan variabel konsentrasi  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  dan konsentrasi LiOH.H<sub>2</sub>O 0,23M

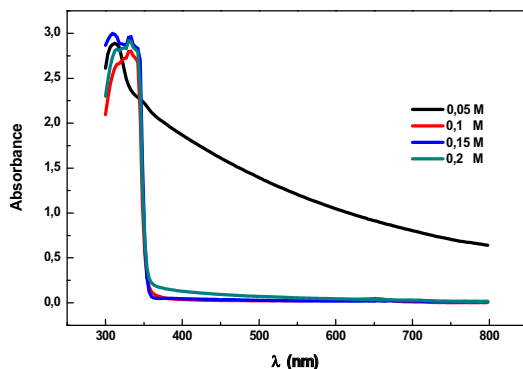
Untuk mengetahui sifat optikal dari ZnO dilakukan pengujian menggunakan UV-Vis Spektrofotometer pada panjang gelombang 300-800 nm. Gambar 6 menunjukkan bahwa semua partikel ZnO yang dihasilkan memiliki nilai transmittan yang tinggi antara 80-100%. Ini berarti lapisan yang dihasilkan bersifat transparan dengan tingkat transmittan sebesar 90% pada panjang gelombang sekitar 400 nm dan 100% pada daerah dengan panjang gelombang lebih dari 600 nm. Semakin tinggi konsentrasi zinc asetat akan menghasilkan nilai transmittan yang tinggi pula. Nilai

transmitan dari film ZnO yang paling rendah terdapat pada konsentrasi zinc asetat 0,05M. Semakin rendah tingkat transmitan yang dihasilkan, semakin besar pula partikel yang dihasilkan. Hal ini sesuai dengan hasil analisa XRD yang telah dijelaskan pada bagian sebelumnya. Penurunan transmitan tersebut disebabkan karena aglomerasi yang menimbulkan proses densifikasi sehingga mengakibatkan penyusutan ketebalan film.



**Gambar 6.** Nilai transmitan dari ZnO dengan variabel konsentrasi  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dan konsentrasi  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  0,23M

Hubungan antara absorbansi (A) dengan panjang gelombang ( $\lambda$ ) juga diinvestigasi dalam penelitian ini.



**Gambar 7.** Nilai absorbansi dari ZnO dengan variabel konsentrasi  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dan konsentrasi  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  0,23M

Grafik 7 menunjukkan bahwa absorbansi dari ZnO menurun secara periodik dengan semakin tingginya panjang gelombang untuk konsentrasi zinc asetat ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sebesar 0,05 M. Penurunan nilai absorbansi yang sangat tajam dimulai pada panjang gelombang 340-360 nm untuk konsentrasi  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sebesar 0,1; 0,15 dan 0,2 M. Akan tetapi absorbansinya mencapai stabil pada saat panjang gelombangnya diatas 360 nm.

#### Kesimpulan

Film ZnO-silika nanokomposit telah berhasil dipreparasi dengan menggunakan metode sol-gel

dengan bahan baku silika yang berasal dari waterglass. Dari hasil eksperimen yang telah dilakukan diperoleh hasil bahwa warna luminesens dari koloid ZnO relatif stabil untuk konsentrasi zinc asetat yang bervariasi mulai dari 0,05 M sampai dengan 0,2 M yaitu hijau kekuning-kuningan. Semakin besar konsentrasi zinc asetat akan menghasilkan kristalinitas yang lebih baik dengan bentuk kristal heksagonal. Semakin tinggi konsentrasi zinc asetat akan menghasilkan nilai transmitan yang lebih baik dengan ukuran partikel ZnO yang lebih kecil. Konsentrasi zinc asetat yang optimum didapatkan pada saat 0,2 M. Untuk mendapatkan hasil yang lebih bagus dalam preparasi ZnO-silika ini, maka perlu dikembangkan penelitian dengan menggunakan variabel yang lebih bervariasi dan juga dimungkinkan adanya penambahan zat lain dalam prekursor.

#### Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada Lusi Ernawati dan Lailatul Farida dalam membantu pengerjaan penelitian ini serta bantuan analisa.

#### Daftar Notasi

- A = absorbansi
- C = konsentrasi precursor, mol/L
- Dp = diameter partikel, m
- D<sub>v,d</sub> = diameter volume dari dari droplet, m
- D<sub>v,p</sub> = diameter rata-rata volume dari partikel, m
- M = berat molekul produk, g/mol
- N = jumlah partikel
- Σ = jumlah total
- ρ = densitas partikel produk, g/L
- λ = panjang gelombang, nm

#### Daftar Pustaka

- Abdullah, M., Shibamoto, S. and Okuyama, K. (2004). Synthesis of ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites emitting specific luminescence colors. *Optical Materials* 26:95-100.
- Liu, H. C., Wang, J. X., Mao, Y. and Chen, R. S. (1993). The preparation and growth of colloidal particles of concentrated silica sols. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 74:7-13.
- Mikrajuddin, Iskandar, F., Okuyama, K. and Shi, F. G. (2001). Stable photoluminescence of zinc oxide quantum dots in silica nanoparticles matrix prepared by combined sol-gel and spray drying method. *Journal of Applied Physics* 89:6431-6434.
- Monticone, S., Tufeu, R. and Kanaev, A. V. (1998). Complex nature of the UV and visible fluorescence of colloidal ZnO nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* 102:2854-2862.
- Pearton, S. J., Norton, D. P., Ip, K., Heo, Y. W. and Steiner, T. (2003). Recent progress in processing and properties of ZnO. *Superlattices*

- and Microstructures* 34:3-32.
- Spanhel, L. and Anderson, M. A. (1991). Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids. *Journal of the American Chemical Society* 113:2826-2833.
- Thiyagarajan, P., Kottaisamy, M., Rama, N. and Rao, R. M. S. (2008). White light emitting diode synthesis using near ultraviolet light excitation on zinc oxide-silicon dioxide nanocomposite. *Scripta Materialia* 59:722-725.
- Wang, W.-N., Widiyastuti, W., Lenggoro, I. W., Kim, T.-O. and Okuyama, K. (2007a). Photoluminescence optimization of luminescent nanocomposites fabricated by spray pyrolysis of a colloid-solution precursor. *Journal of the Electrochemical Society* 154:J121-J128.
- Wang, W.-N., Widiyastuti, W., Ogi, T., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K. (2007b). Correlations between crystallite/particle size and photoluminescence properties of submicrometer phosphors. *Chemistry of Materials* 19:1723-1730.
- Widiyastuti, W., Minami, T., Wang, W.-N., Iskandar, F. and Okuyama, K. (2009). Photoluminescence characteristics of macroporous Eu-doped yttrium oxide particles prepared by spray pyrolysis. *Japanese Journal of Applied Physics* 48:0320011-0320015.